

009309274

WPI Acc No: 1993-002715/ 199240

Hot melt adhesive compsn. - comprises ternary copolymer contg. polyethylene@, alkyl polyacrylate or alkyl polyvinyl ether, carbon monoxide or sulphur dioxide

Patent Assignee: MITSUI DUPONT CHEM KK (DUPO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

JP 4227982 A 19920818 JP 91113147 A 19910517 199240 B

Priority Applications (No Type Date): US 91670914 A 19910313; US 90525378 A 19900517

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 4227982 A 10 C09J-123/08

Abstract (Basic): JP 4227982 A

The hot melt adhesive compsn. comprises a ternary copolymer comprising comonomer, including ethylene, and alkyl acrylate or alkyl vinyl ether, and CO or SO<sub>2</sub>. The ternary copolymer is mixed with a 5-80% compatible tackifier, and 0-30% compatible plasticiser. Compatible wax may exist in the adhesive.

USE - The hot melt adhesive based on the ternary copolymer is used in low shearing force hot melt adhesive applicators. The hot melt adhesive features heat stability and adheres to various substrates, including metals, wood, paper, or polar or non-polar plastics. The hot melt adhesive is of melting liq. shape at application temp.. (Reissue of the entry advised in week 9240 based on complete specification)

Dwg.0/0

Derwent Class: A18; A81; G03

International Patent Class (Main): C09J-123/08

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-227982

(43)公開日 平成4年(1992)8月18日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 J 123/08

識別記号  
J C B

府内整理番号  
7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全10頁)

(21)出願番号 特願平3-113147  
(22)出願日 平成3年(1991)5月17日  
(31)優先権主張番号 07/525 378  
(32)優先日 1990年5月17日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 07/670 914  
(32)優先日 1991年3月13日  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 000174862  
三井・デュポンポリケミカル株式会社  
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
(72)発明者 アーネスト フランシス イーストマン  
米国 デラウェア州 19808 ウィルミン  
トン アルバーマーブルロード 3101  
(72)発明者 エドワード マツク ブライド  
米国 デラウェア州 19810 ウィルミン  
トン ピンオークドライブ 2618  
(72)発明者 ロバート ジョセフ スタツツ  
米国 ペンシルバニア州 19348 ケネツ  
トスクエア ベバリイドライブ 115  
(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 エチレン三元共重合体をベースとするホットメルト接着剤およびそれを用いた接着方法

(57)【要約】

【構成】 本発明のホットメルト接着剤組成物は、エチレンとアルキルアクリレートもしくはアルキルビニルエーテルおよび一酸化炭素もしくは二酸化硫黄のようなコモノマーとの三元共重合体を、相溶性粘着付与剤5~80%および相溶性可塑剤0~30%と混合して構成される。相溶性ワックスがこの接着剤中に存在してもよい。

【効果】 本発明のホットメルト接着剤は熱安定性であり、多種多様な基質に接着し、そして普通の低剪断力ホットメルト接着剤アプリケーターでの使用に適する液体である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン約40～87重量%、アルキルアクリレートおよびアルキルビニルエーテル（ここにアルキルは1～8個の炭素原子を有する）からなる群から選ばれた第2のモノマー約5～50重量%、一酸化炭素および二酸化硫黄からなる群から選ばれた第3のモノマー約3～30重量%を含有するエチレン三元共重合体（上記の量は三元共重合体の重量に基づく）、相溶性の粘着付与剤約5～80重量%（三元共重合体と粘着付与剤の合計重量に基づく）、および相溶性の可塑剤0～30重量%（ただし、第2のモノマーが10重量%以下で存在する場合には、可塑剤のレベルは約4重量%以上である）から本質的に構成される適用温度において、溶融液体であるホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 177℃における溶融液体の粘度が約50,000cps以下である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 第2のモノマーが15～40重量%の量で存在し、第3のモノマーが一酸化炭素である請求項1記載の組成物。

【請求項4】 粘着付与剤が30～70重量%の量で存在する請求項3記載の組成物。

【請求項5】 相溶性のワックスを含有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】 有効量の抗酸化剤を含有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 請求項1記載の接着剤組成物を、この組成物が溶融液体に変換するように高められた温度において、金属、木、紙、厚紙、極性および非極性のプラスチック材料からなる群から選ばれた任意の被着体に適用し、該組成物が溶融液体状態にある間に、適用された組成物を第2の被着体と接触させ、そして得られた複合構造物を冷却する接着方法。

【請求項8】 該プラスチック材料がポリエチレン、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルおよびアクリロニトリルバタジエンスチレン共重合体からなる群から選ばれる請求項7記載の接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明はホットメルト接着剤に関し、さらに詳しくは、エチレン、アルキルアクリレートもしくはアルキルビニルエーテルおよび一酸化炭素もしくは二酸化硫黄の三元共重合体から調製されるホットメルト接着剤に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 エチレンの種々の共重合体は、ホットメルト接着剤に用いられることが知られている。これらのうち最も広く知られ用いられているエチレン共重合体は、様々な粘度および酢酸ビニル含量を有する酢酸ビニルとの共重合体である。エチレン酢酸ビニルメタク

10

20

30

30

40

50

リル酸共重合体もまた接着剤の用途について開示されている。他のエチレン共重合体例えばエチレンとアクリル酸およびエチレンと無水マレイン酸との共重合体もこの用途に関して知られている。エチレン酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル部分があるために、350°F(177°C)を越える適用温度においてあまり熱安定性がない。より安定なエチレン共重合体接着剤が開示されている。エチレンブチルアクリレート共重合体は、Bardy等に与えられた米国特許第4,816,306号明細書に記載されており、「エチレン酢酸ビニル共重合体の同様に調製された配合物と比較してより優れた美的特性および熱安定特性」を示している。これらの重合体のより良好な溶融安定性および低温特性は、'Adhesive Age', 1989年11月の論文にも記載されており、この論文によれば、エチレン/n-ブチルアクリレート接着剤調製物は350°F(177°C)でより良好にその流動性を保持し、また100°F以上高い温度で加工することができた。

【0003】 一酸化炭素はエチレンおよび酢酸ビニルもしくはアルキルアクリレートと重合させてエチレン酢酸ビニル一酸化炭素三元共重合体およびエチレンアルキルアクリレート一酸化炭素三元共重合体を生成する。このような重合体はHammerらに与えられた米国特許第3,780,140号明細書にPVCとの重合体配合物を構成する可塑剤として記載されている。

【0004】 Brugelらに与えられた米国特許第4,434,261号明細書には、200～350°F(94～177°C)の適用温度で自己支持性であるホットメルト接着シートが記載されており、このシートはそれ自体で切断し、被着体の形に合わせて成形することができる。これらのシートは「予備溶融された熱い流動体として溶融形態で適用しなければならない従来のホットメルト接着剤」と区別される。このシートにおける自己支持の性質は、充填剤20～80%（最も好ましくは50～60%）を可塑剤2～30%（最も好ましくは12～18%）と組み合わせて種々のエチレン共重合体のいずれかに添加することによって得られる。エチレン/酢酸ビニルが重合体成分として例示されている。この特許に開示されてはいるものの例示されていない多くの他のエチレン共重合体のうちには、酢酸ビニルもしくはアルキルアクリレートおよび一酸化炭素もしくは二酸化硫黄との三元共重合体がある。これらのシートは布様構造物、特にポリエステル不織布およびポリプロピレン不織布に積層できることが記載されている。

【0005】 Lancasterらに与えられた米国特許第4,600,614号明細書には、多層マイクロ波包装が記載されており、この場合、同じ「電磁線シール可能な材料」の2つの層を互いにシール可能に接触させる。電磁線シール可能な材料は、多数の共重合体および三元共重合体のいずれであってもよく、これらのものは0.01～50重量%の一酸化炭素を含有する必要がある。一酸化炭素は

重合体を高周波数電磁線（マイクロ波エネルギー）によって加熱できるようにする。三元モノマーが存在する場合は、これは酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、そのエステルまたは塩であってよい。

【0006】Lancaster らに与えられた米国特許第4,601,948 号明細書には、ホットメルト接着剤として使用できる新規な三元共重合体が開示されている。これら三元共重合体はエチレン、一酸化炭素およびアクリル酸もしくはメタクリル酸の三元共重合体であって、最後の2成分はそれぞれ1～40重量%の範囲にある。酸は遊離酸の形であり、酸のエステルではない。エチレン／メタクリル酸共重合体がホットメルト接着剤に用いられるることはよく知られている。

【0007】三井デュポンに譲渡された特開平2-73828号公報（1990年3月13日公開）には、ナイロンがグラフトしたエチレンブチルアクリレート一酸化炭素三元共重合体の高性能接着剤が開示されている。この公報では、不十分な高温接着性能を有する比較例に三元共重合体単独の使用が記載されている。

【0008】被着体のタイプ、即ち最終用途に関して広い適用性を有し、そして普通市販の低剪断力ホットメルト適用装置に適用できる熱安定性の良好なホットメルト接着剤に対する要求がなお残っている。

#### 【0009】

【発明の概要】本発明は、多種多様な被着体、例えば金属、極性および非極性プラスチックスならびに木および紙製品に接着するのに用いることができ、そして普通の低剪断力ホットメルト接着剤適用装置を用いた経済的な手段に適用することのできる熱安定な接着剤組成物を提供することによって上記の要求を満足させる。すなわちこの接着剤組成物は、ホットメルト接着剤として適用するために加熱すると、溶融液体の形をとり、これは押出し可能または自己支持性であると言うには流動性が高すぎるが、従来のホットメルト用としては理想的に適用することができる。

【0010】従って、本発明の一つの態様は、エチレン約40～87重量%、第2のモノマーであるアルキルアクリレートもしくはアルキルビニルエーテル約5～50重量%および一酸化炭素もしくは二酸化硫黄約3～30重量%を含有するエチレン三元共重合体（上記の重量%は三元共重合体の重量に基づく）、および相溶性的粘着性付与剤約5～80重量%（三元共重合体と粘着付与剤とを加えた重量に基づく）から本質的に構成され、適用温度で液体である熱安定なホットメルト接着剤組成物を提供する。ただし第2のモノマーが約5～10重量%の間で存在する場合には、可塑剤が必ず少なくとも約4重量%存在する。この組成物中には、相溶性のワックスが所望により存在していても良い。

【0011】本発明の他の態様は、本発明の接着剤組成物を、この組成物が溶融液体に変換するように上昇させ

た温度において、金属、極性および非極性プラスチックス、木および紙製品からなる群から選ばれた任意の被着体に塗布し、該被着体に適用された該組成物が溶融液体の形態にある間に、塗布された組成物を第2の被着体と接触させ、次いで得られた複合構造物を冷却させる方法である。

#### 【0012】

【発明の具体的説明】本発明の接着剤組成物の三元共重合体成分は、この組成物に凝集強度、接着強度および熱安定性を与える。

【0013】アルキルアクリレートまたはアルキルビニルエーテルは三元共重合体の第2のモノマーと考えることができる。アルキルアクリレートの例は、アルキル基が1～8個の炭素原子を有するものである。このような例には、アルキルアクリレートおよびメタクリレート例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートおよび対応するメタクリレートが包含される。

【0014】三元共重合体のガラス転移温度を低下させる第2のモノマーは、所定の分子量に関する三元共重合体の粘度を低下させる傾向を有し、そして室温および適度の低温においてより強靭で強度の大きな重合体を保証する。n-ブチルアクリレートはこの点で特に有用であり、従って好ましい第2のモノマーである。低級アルキルアクリレート例えばメチルアクリレートを用いる場合には、適當な可塑剤を添加することが有利である。

【0015】接着剤組成物が強力な接着を引き出せるよう、三元共重合体の少なくとも約5重量%はアルキルアクリレートからなるべきである。アクリレートモノマーの最大量は一般に、エチレンおよび第3のモノマーと共に重合できる最大量によって支配される。一般にこの最大量は約50重量%である。

【0016】第2のモノマーとしてのアルキルビニルエーテルは、好ましくはアルキル基中に1～8個の炭素原子を有し、アルキルアクリレートコモノマーの代わりに用いることができ、アルキルアクリレートと同じ特性を接着剤組成物に付与する。アルキルビニルエーテルの例には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテルが包含される。

【0017】酢酸ビニルと比較して、アルキルアクリレートおよびアルキルビニルエーテルモノマーは、より大きな熱安定性を組成物に与える。本発明の接着剤組成物、従ってそれに用いられる重合体はまず第一に、重合体がホットメルト装置を用いて塗布等の適用を行うのに十分に液体である温度において、十分な熱安定性を有することが必要である。安定性の要件は、適用温度においてしばしば延長された保持時間を持つので、押し出し可能なまたは予備成形された接着剤に要求されるそれよりも

一般に厳しい。

【0018】一酸化炭素または二酸化硫黄は、三元共重合体の第3のモノマーと考えることができる。このモノマーは三元共重合体、従って組成物の接着剤融通性を向上させるので、これは多種多様な被着体に接着することができる。三元共重合体の少なくとも約3重量%は、この融通性効果を与えるために一酸化炭素または二酸化硫黄であるべきである。これらの三元モノマーは極性であり、三元共重合体にこの極性が付与されるので、本発明の接着剤組成物を極性ならびに非極性プラスチック被着体に接着できる。三元共重合体中のこれらの三元モノマーが約30重量%より多いと、三元共重合体の熱安定性に不利な影響を及ぼすことがある。

【0019】ここで用いられる第3のモノマーは、抗酸化剤が存在する場合でさえも、COまたはSO<sub>2</sub>を含有するエチレン酢酸ビニル三元共重合体の熱安定性を破壊する。驚くべきことに、本発明の三元共重合体は、はるかに優れた熱安定性を有するため、これらの三元共重合体が溶融液体状態で接着剤として適用されるホットメルト接着剤組成物において有利な有用性を達成できる。熱安定性の一つの特色は、適用温度で液体状態に保たれている間での組成物の耐酸化性である。

【0020】本発明の好ましい接着剤組成物は、エチレン約45～80重量%、アルキルアクリレート約10～40重量%および一酸化炭素約3～20重量%を含有する三元共重合体（上記の量は三元共重合体の重量に基づく）、および粘着付与剤約30～80重量%（三元共重合体と粘着付与剤との合計重量に基づく）から本質的に構成される。

【0021】本発明の重合成分は、米国特許第3,780,140号明細書に記載された方法により調製でき、この方法は本明細書に組み入れられている。本発明の粘着付与剤成分は、多種多様の材料、例えば下記のものから選択することができる。

【0022】a) ウッドロジン酸、ガムロジン酸およびトール油ロジン酸。これらのものは水素化され、不均化され、または軽度に重合されていてよい。b) さまざまな級の上記ロジン酸のエステル。これらのエステルを製造するのに適するアルコールには、モノーおよびポリエチレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトールおよび関連生成物が含まれる。

【0023】c) テルペン樹脂。d) ジシクロペンタジエン-芳香族炭化水素樹脂、例えばHercules Inc.により製造された'Piccovar'樹脂を含む米国特許第3,023,200号明細書に記載のもの。

【0024】e) スチレンおよび/または置換スチレンを基礎とする低分子量樹脂。粘着付与剤は、三元共重合体成分と相溶性であるように選ばれる。この相溶性は、溶融状態で互いに混和可能な三元共重合体と粘着付与剤とによって得られる。組成物内の組成物相溶性は、組

10

20

30

40

50

成物が室温に冷却した際に、外観上目視で透明であることおよび脆くなく柔軟であることの両方によって観察される。

【0025】粘着付与剤の割合および種類は、三元共重合体と混合して、一般に約250～400°F(121～204°C)以内にあるホットメルト適用温度において所望の流動性を生じさせるように選ばれる。本発明の接着剤組成物の流動性は、本明細書では、350°F(177°C)におけるブルックフィールド粘度で記載される。

【0026】本発明の接着剤組成物に要求される低い粘度は、比較的高い粘度の三元共重合体から出発し、そしてかなりの量の粘着付与剤および相溶性可塑剤（使用する場合）および/またはワックスを用いて粘度を要求されるレベルに低下させるか、あるいはよりいっそう低い粘度の三元共重合体から出発し、そしてより少量の粘着付与剤、可塑剤および/またはワックスを用いるかのいずれかによって達成することができる。三元共重合体の粘度は、メルトイインデックスとして記載することができる。三元共重合体成分のメルトイインデックスは、190°Cで測定して1～3000g/10分であってよい。本発明のホットメルト接着剤の粘度は177°Cで少なくとも約1000cpsであるべきで、一般に177°Cで5000cpsより大きい必要はない。これらの粘度は約10000～200g/10分のメルトイインデックスにほぼ相当する。

【0027】三元共重合体成分の分子量を低下させるとその粘度が低下するが、これは三元共重合体自体の強度の低下を伴う。しかしながら、これはフォーミュレーションにおいて、低分子量の粘度抑制剤（粘着付与剤、可塑剤および/またはワックス）の必要量がより少量でよいことを意味する。最終調製物の強度は、通常は三元共重合体成分の粘度と、粘着付与剤および可塑剤（使用した場合には）の量との折衷である。著しく高い分子量の三元共重合体を用い、そして過剰量の相溶性粘着付与剤、および可塑剤またはワックスで粘度が低下するよう調製すると、不十分な凝集力を有する組成物となることがある。組成物が十分な強度特性を有するためには、少なくとも約20重量%の三元共重合体が必要である。

【0028】本発明の組成物はまた、適用温度における組成物の流動性を調整するとともに、接着剤および用いられる適用装置における他の特性を調整する目的で、相溶性の可塑剤および/またはワックスを含有することができる。

【0029】一般に粘着付与剤はいっそうガラス様である傾向を有し、調製物の粘着性を高めることができるが、可塑剤は低いガラス転移温度を有する低分子量液体である傾向がある。本発明の接着剤組成物に用いることのできる可塑剤の例には、フタレート、アゼレート、アジベート、トリクレジルホスフェートおよびポリエステ

ル、例えばポリ塩化ビニルの軟質化に用いられるもの、アルキル化フェノール、フェノール変性クマロンインデン、テルペンおよび合成テルペンおよび石油由来のプロセス油から作られた低分子量樹脂が含まれる。

【0030】ワックスとの相溶性は通常、多くのホットメルト接着剤を調製する際に重要であると考えられる。なぜならばワックスは粘度を低下させる安価な手段を提供することができ、耐熱性の改善にある程度寄与し、風乾時間または適用後に重合体が粘着性である時間を減少させることができるからである。これは次いで迅速な適用時間に導く。加えて、ワックスはぬれを促進し、プロッキングを防止することができる。

【0031】ホットメルト接着剤に普通に用いられるパラフィンワックスは、COまたはSO<sub>2</sub>、コモノマーにより三元共重合体に与えられた極性のために、所望の融通性を有する本発明の接着剤組成物とは一般に相溶性でない。カルナウバワックスのような他のワックスは本発明の接着剤組成物に用いることができる。

【0032】適用を変化させるために、接着剤の調製を行う者は、広範囲の可能な調製物成分、例えば粘着付与剤および所望によりワックスおよび/または可塑剤の中から選択し、組成物中のそれらの濃度も選択するであろう。調製を行う者が所定の用途に好適な組成物を見出す助けに利用できる多くのガイドラインがある。これらの変数がどのように相互作用するかについての優れた記載は、1989年9月オハイオ州クリーブランドで開催された接着剤およびシール剤会議大会における接着剤短期講座で呈示され、そして付随する接着剤短期講座ノートブックにおいて出版されたPaul P Puletti著 "Hot Melt s-Yesterday, Today and Tomorrow" にある。従って、接着剤調製における当業者はこれらの変数が釣り合った好適な調製物を得ることができると共に、種々の成分のコストが課する経済上の拘束を調整することができる。

【0033】本発明の接着剤組成物に用いられる三元共重合体に加えて、少量の共重合体、例えばエチレン/酢酸ビニルまたはエチレン/アルキルアクリレートまたはエチレン/メタクリル酸を組成物の三元共重合体成分と混合することができる。

【0034】抗酸化剤は、一般にエチレン共重合体ホットメルト接着剤の調製物において用いられるが、これらのものは本発明の調製物の最良の性能にとって望ましいことが見出された。好適な抗酸化剤には、典型的なヒンダートフェノール類、例えばブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)、「Etyl'330」、「Irganox'1010」または「1098」、ならびにホスファイト類、桂皮酸ブチルが含まれる。ヒンダートフェノールである「Irganox'1010」は特に有利であることが認められた。抗酸化剤を用いる場合には、三元共重合体の酸化安定性以上でそれを越える所望の酸化安定性を与えるのに有効な量で用いられる。

【0035】本発明の接着剤組成物は、成分を従来法で溶融配合して混和性溶融物を生成させることによって製造することができる。次いでこの溶融物はホットメルト接着剤として適用することができる。それ自体で用いる場合、この接着剤は溶剤が存在せず、そして溶剤の接着補助効果がないために溶剤型接着剤と異なる。これは、従来のホットメルト接着剤が接着しようとする基質に関して極めて選択的であるためである。

【0036】液体状態で適用される従来のホットメルト接着剤がそうであるように、本発明のホットメルト接着剤も酸化安定性を包む熱安定性に対する厳しい要求に直面する。ホットメルト接着剤成分は容器内で溶融配合し、接着剤として適用されるまで加熱された溶融状態に保持することができる。調製される組成物の溶融物が非常に粘稠である場合には、例えばバンパリーミキサーまたはPerkins Sigma ブレードミキサー等の公知の装置が溶融配合工程に有利に用いることができる。得られた組成物を溶融状態に保持する時間は、容器の大きさおよび組成物を接着剤として適用する速度に依存する。この時間の間、組成物は大気およびそれによる酸化に露されることになる。本発明の接着剤組成物は酸化安定であると共に熱分解に対する安定性をも有し、あるいは組成物における抗酸化剤の使用が所望の付加的な酸化安定性を与えるのに十分な熱安定性を有する。

【0037】本発明の接着剤組成物はまた、米国特許第4,434,261号明細書に開示された押出し可能な自己支持性シートとも異なり、これらのシートは接着剤として適用するときだけ加熱され、それ故に長期間加熱の分解作用に露されず、そして液体または溶融状態にする加熱にも全く露されない。

【0038】驚くべきことに、本発明の組成物は、極性および非極性の両方の多種多様な被着体への適用という点でホットメルト接着剤としての卓越した融通性を有し、そしてこの目的に有用であるほど十分な熱安定性を有するホットメルト接着剤を提供する。

【0039】本発明の接着剤組成物は、液体状態で用いられるホットメルト接着剤のための従来の手段で適用される。この接着剤組成物を溶融液体の形で被着体に塗布し、続いてこの第1の被着体上のまだ溶融液体状態にある接着剤組成物を第2の被着体と接触させ、そして得られた複合構造物を冷却して接着層を生成させる。被着体は通常室温にあり、接触工程は通常被着体間で接着剤組成物の一様な分布を得るのに十分な圧力をかけて行われる。

【0040】本発明の接着剤組成物により互いに接着させることのできる被着体または基体は、同じまたは異なる材料、例えば金属、木、紙、極性及び非極性のプラスチックであってよい。プラスチックの例には、ポリエチレン、ポリカーボネートを含むポリエステル、ポリメチルメタクリレートを含むポリアクリレート、ポリス

チレン、ポリ塩化ビニルおよびABS重合体が含まれる。金属の例には、アルミニウムおよびステンレス鋼が含まれる。

## 【0041】

【発明の効果】本発明のホットメルト接着剤組成物は、適用温度で溶融液体状態にあり、優れた熱安定性および酸化安定性を有し、金属、木、紙、極性および非極性プラスチックス等の広範囲の被着体を良好に接着させることができる。本発明のホットメルト接着剤組成物は従来のホットメルト接着剤アブリケーターにより適用できる。

## 【0042】

【実施例】これらの実施例において、試験された接着剤組成物を作る操作は次のとおりだった。350°F(177°C)に加熱されたブロックに入れた1バインド塗料カン中で、少量の接着剤調製物を製造した。まず粘着付与剤、可塑剤(用いる場合)および抗酸化剤を加え、溶融したのち三元共重合体を徐々に加えた。これらの混合物を、市販の3枚羽根プロペラ攪拌器を用い、空気駆動モーターで三元共重合体が溶融し、完全に溶解するまで攪拌した。

【0043】これらの実施例における接着試験は次のように行った。用いた基板は寸法が3×1×1/4インチのパネルであった。接着力はいわゆる「ボタンテスト」を用いて試験した。これは次のように行った。約177°Cの接着剤を室温下1方の基板に塗布し、次いで同様に室温下第2の基板を接着剤の上に置き、2個の基板を指の圧力を用いて互いに加圧した。2個の基板を、全接着面積が約1平方インチになるように互いに横方向に加圧した。接着剤が冷却固化したのち、基板をInstronテスターで0.5インチ/分で引き離すことにより接着力を試験した。接着を破壊するのに必要な力を記録した。

【0044】熱安定性は、7スピンドルを用いたブルックフィールド粘度計、モデルRVTを用いて測定した。粘度は粘度計中で種々の時間後に測定した。酸化安定性は、約177°Cのエアオーブンに入れた直径2インチの開放容器中に接着剤組成物を指示された時間放置することによって測定した。この容器に、溶融材料が約1/4インチの深さになるに十分な材料を充填した。次いで冷却した熱風バクロ材料を177°Cのブルックフィールド粘度計に移送することによって粘度を測定した。

例番号	樹脂 (重量%)	176°Cの粘度、センチポイズ×10 <sup>-2</sup>					
		初期	3時間	24時間	48時間	72時間	96時間

1	E/iBA/CO (54/37.4/8.6)	2000	2000	2920			
2	E/MA/CO (63.7/26.3/10)	105	102.5	190			
3	E/EA/CO (51.6/31.9/16.5)	160	160	230			

【0045】本発明の実施例についての以下の記載において、部および%は特に指示しない限り重量による。

## 【0046】

【実施例1～10および比較例C1～C3】これらの例では、本発明の組成物および比較調製物の良好な熱安定性および酸化安定性を説明する。抗酸化剤はエチレン共重合体ホットメルト接着剤に一般に用いられる。ここでは'Irganox'1010を用いた。熱安定性の結果を表1に、酸化安定性の結果を表2に示す。三元共重合体の安定性がより良好であることは、調製した接着剤の熱安定性がより良好であることを意味し、これはより良好な加工融通性を与える。実施例1～4は、エチレンとアクリレートおよび一酸化炭素または二酸化硫黄との種々の三元共重合体を用いた調製物が、3時間後には不安定であるエチレン酢酸ビニル一酸化炭素三元共重合体よりもいつそ熱安定であることを示す。換言すれば、E.V.A(C1)と共に重合したターモノマーはこの三元共重合体の熱安定性をほぼ破壊したが、三元共重合体がCOを含有する本発明の組成物は極めて熱安定であった。実施例1の組成物は比較的高い粘度を有した。これはより大きい割合の粘着付与剤、あるいは適用温度でより大きな流動性を与える異なる粘着剤を使用すること、および/または相溶性可塑剤および/またはワックスを組成物に添加することにより減少させることができる。実施例5～7および比較例C2は、エチレン-ブチルアクリレート-酸化炭素三元共重合体が驚くべきことに、一酸化炭素を含有しないエチレン-ブチルアクリレート重合体と全く同様に安定であることを示す。一酸化炭素はこの濃度では熱安定性を害する事がない、そして後の例から知られるように、一酸化炭素は接着剤の質を改善する。実施例8～10および比較例C3は、本発明の組成物の酸化安定性を示す。指示された濃度のCOの存在は酸化安定性に有意な影響を及ぼさない。安定性は比較例C3の場合と同様に良好である。

## 【0047】

## 【表1】

【0048】表1熱安定性(調製物:実施例1～4および比較例C1では40部の重合体、60部のPoral 105、1部の'Irganox'1010。実施例5～7および比較例C2では35部の重合体、65部のPoral 105、0.2部の'Irganox'1010)

		12				
11						
4	E/nBA/SO <sub>2</sub> (61.4/29.3/9.3)	95	93	90		
C1	E/VAc/CO (66/24/10)	157	1000			
5	E/nBA/CO (63/19/12)	32.8	39.7	41.2	43.9	48
6	E/nBA/CO (66/25/9)	38.6	42.6	50	68	
7	E/nBA/CO (71/25/4)	44.6	56	59	58	65
C2	E/nBA (80/20)	37.2	45.5	49.1	53	55.5

【0049】

【表2】

【0050】表2酸化安定性(調製物: 35\*)

\*部の重合体、65部のForal 105、0.2部の'Irganox' 1010)

例番号	樹脂 (重量%)	350°Fでの粘度				
		初期	24時間	48時間	72時間	96時間
8	E/nBA/CO (69/19/12)	32.8	28.2	28.4	27.2	27.4
9	E/nBA/CO (66/25/9)	38.6	29.8	26	26	27.7
10	E/nBA/CO (71/25/4)	44.6	37.2	29.8	29.4	29
C3	E/nBA (80/20)	37.2	43.2	49.5	62	67.5

'Irganox' 1010, CAS 登録 6683-19-8

【0051】

【実施例11～13および比較例C4】実施例11～13および比較例C4は、E/nBAとE/nBA/COとを比較した種々の範囲の粘着付与剤との相溶性を説明する。粘着付与剤の有用性を評価するに際しては、最終組成物は相溶性であると共に脆くなく柔軟であることが必要である。表3に示す試験結果は、25重量%のnBAを含む2種の三元共重合体および26重量%のnB

Aを含む共重合体に関しては、CO濃度が低かろうが(4%)高かろうが(9%)、三元共重合体の相溶性が実質的により大きいことを示す。三元共重合体成分を実施例13におけるようにさらに変えると、比較例C4と比較して相溶性を示す組成物が多く得られる。広範囲の粘着付与剤との有用な相溶性は、組成物を融通性のあるものにする。不透明は非相溶性の徵候である。

【0052】

【表3】

表 3

種々の接着付与剤との相溶性

接着付与剤 65部	三元共重合体→ 35部	実施例1 1 実施例1 2 実施例1 3 比較例C 4			
		E/nBA/CO (66/25/9)	B/nBA/CO (71/25/4)	B/nBA/CO (89/19/12)	B/nBA (74/26)
Poral AX(1)		C, F	C, P	C, P	C, P
Poral 85(2)		C, P	C, P	C, P	C, B
Poral 105(3)		C, F	C, P	C, P	C, B
Nirez V2040(4)		C, B	C, B	C, B	C, B
Kristolex 3070(5)		O, F	O, P	O, P	I
Piccovar L60(6)		C, F	C, P	C, P	O, P
Nevex 100(7)		C, F	C, P	C, B	I
Super Nirez 5100(8)	I	C, P	I	C, B	
Wingtack Plus(9)	O, B	I	C, B	C, B	
Zonester 100(10)	C, F	C, P	C, P	C, F	
Piccolyte A115(11)	I	C, B	I	C, B	
Pentalyn C(12)	C, B	C, B	C, B	I	

【0053】C=相溶性、I=非相溶性、F=柔軟、B=脆い、O=不透明 (1) Hercules Inc. 製ロジン酸 (2) Hercules Inc. 製ロジンエステル (3) Hercules Inc. 製ロジンエステル (4) Reinchhold Chem. 製テルペンフェノール樹脂 (5) Hercules Inc. 製純粋モノマー芳香族樹脂 (6) Hercules Inc. 製炭化水素樹脂 (7) Neville Chem. 製芳香族炭化水素 (8) Reichhold Chem. 製テルペンフェノール樹脂 (9) Goodyear Tire and Rubber Co. 製合成ポリテルペン (10) Arizona Chem. 製ロジンエステル (11) Hercules Inc. 製重合α-ピネン (12) Hercules Inc. 製変性ロジンエステル

## 【0054】

【実施例1 4～2 7および比較例C 5～C 10】実施例1 4～2 7および比較例C 5～C 10は、異なる型の接着付与剤を用いて調製された種々の三元共重合体が、様々な基板の全てに接着力を示し、この接着力がエチレン

酢酸ビニルまたはエチレンブチルアクリレート樹脂調製物よりも一般に優れていることを示す。三元共重合体が極性の性質を有するにもかかわらず、ポリエチレンのような非極性樹脂に対する接着力さえもさらに顕著に良好である。エチレン酢酸ビニル一酸化炭素三元共重合体は良好な接着力を与えるが、先にみられたように、熱に不安定である。実施例2 6および2 7は、可塑剤も存在するならば極めて低濃度の第2のモノマーが種々の基板に十分な接着力を与えることを示す。実施例2 7は、第2のモノマーのこの低濃度において、可塑剤の濃度を高めると、接着挙動が改善されることを示す。結果を表4に示す。大部分の場合に粘度を測定しなかったが、すべての調製物は適用温度において液体であった。

## 【0055】

## 【表4】

15

16

表 4  
種々の基質に対する三元共重合体調製物の接着力

		接着力： (P s iでの値)						
		Al(1)	HDPE(2)	PC(3)	AC(4)	PS(5)	PVC(6)	ABS(7)
実施例1 4								
E/nBA/CO, MI=25								
(66/25/9), +65NT1	NT	88	134	134	134	134	105	
実施例1 5								
E/nBA/CO, MI=25								
(66/25/9), +65NT2	NT	95	134	134	134	134	111	
実施例1 6								
E/nBA/CO, MI=30								
(71/25/4), +65NT1	NT	50	134	134	134	134	107	
実施例1 7								
E/nBA/CO, MI=30								
(71/25/4), +65NT2	NT	58	134	119	134	134	102	
実施例1 8								
E/nBA/CO, MI=6								
(59/31/10), +65NT1	NT	97	134	134	134	134	106	
実施例1 9								
E/nBA/CO, MI=150								
(69/19/12), +65NT1	NT	50	75	80	80	83	55	
実施例2 0								
E/nBA/CO, MI=150								
(69/19/12), +65NT2	NT	20	80	80	50	80	72	
比較例C 5								
E/VAc, MI=6								
(T2/28), +65NT1	NT	0	2	4	5	3	7	
比較例C 6								
E/VAc, MI=6								
(T2/28), +65NT2	NT	38	32	46	98	27	73	
比較例C 7								
E/VAc, MI=25								
(54/28), +65NT1	NT	0	4	6	7	6	7	
比較例C 8								
E/VAc, MI=25								
(54/28), +65NT2	NT	63	30	68	103	80	63	
比較例C 9								
E/nBA, MI=6								
(74/26), +65NT1	NT	0	4	1	2	1	1	
実施例2 1								
E/nBA/CO, MI=6								
(59/31/10), +60NT1	333	63	104	NT	58	118	NT	

【0056】

【表5】

17

18

表 4 (続き)  
種々の基質に対する三元共重合体の接着力

	接着力： PC(3) (P s i での値)					
	AI(1)	HDPE(2)	AC(4)	PS(5)	PVC(6)	ABS(7)

## 実施例2 2

E/IBA/CO, MI=NM  
(54/37.4/8.6)

+60XT1	111	43	92	NT	46	97	NT
--------	-----	----	----	----	----	----	----

## 実施例2 3

E/MA/CO, MI=NM  
(63.7/26.3/10)

+60XT1	13	9	17	NT	35	35	NT
--------	----	---	----	----	----	----	----

## 実施例2 4

E/EA/CO, MI=NM  
(51.6/31.9/16.5)

+60XT1	99	12	46	NT	29	65	NT
--------	----	----	----	----	----	----	----

## 実施例2 5

E/nBA/SO<sub>2</sub>, MI=NM  
(61.4/29.3/9.3)

+60XT1	148	13	44	NT	59	109	NT
--------	-----	----	----	----	----	-----	----

## 実施例2 6

E/nBA/CO, MI=NM  
(80/5/15)

+45XT1+5XP1	NT	14	3	7	26	NT	20
-------------	----	----	---	---	----	----	----

## 実施例2 7

E/nBA/CO(as in BX26)

+40XT1+10XP1	NT	35	7	8	33	NT	31
--------------	----	----	---	---	----	----	----

## 比較例C 1 0

E/VAc/CO, MI=NM  
(56/34/10)

+60XT1	58	13	30	NT	33	53	NT
--------	----	----	----	----	----	----	----

【0057】NM 測定せず NT 試験せず T 1 =Fora  
1 105、T 2 =Kristolex 3070 P 1 =Plastal 550、C.  
P. Hall, Company製可塑剤 1. アルミニウム 2. 高密度ポリエチレン 3. 'Lexan' ポリカーボネート樹脂 4. 'Lucite' アクリル樹脂 5. ポリスチレン樹脂 6. 硬質ポリ塩化樹脂 7. アクリロニトリルバジエンスチレン樹脂

8. 134 の値は得られる最高の読みであった。

【0058】本発明の多くの著しく異なる態様をその精神および範囲からそれることなく行うことができる  
ので、本発明は特許請求の範囲で特定された以外はその特別の態様に限定されるものではないと理解すべきである。